

①5 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②2 Date de dépôt 22 juillet 1971, à 14 h 15 mn.
Date de la décision de délivrance..... 13 mars 1972.
Publication de la délivrance B.O.P.I. — «Listes» n. 14 du 7-4-1972.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) G 03 c 7/00//C 09 b 23/00.

⑦1 Déposant : Société dite : EASTMAN KODAK COMPANY, résidant aux États-Unis d'Amérique.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Jean Lécas, département brevets et licences Kodak-Pathé.

⑤4 Émulsion photosensible aux halogénures d'argent contenant des colorants méthiniques dérivés de picolinium.

⑦2 Invention de :

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 23 juillet 1970, n. 57.831 aux noms de Leslie George Scott Brooker, Daniel Salman Daniel et Robert Carleton Taber.*

La présente invention concerne la photographie, et, en particulier, les émulsions photographiques aux halogénures d'argent. En outre, la présente invention concerne la sensibilisation ou la désensibilisation des émulsions photographiques aux halogénures d'argent.

D'une façon plus précise, la présente invention a pour objets:

- une nouvelle émulsion photosensible aux halogénures d'argent dont la sensibilité spectrale est modifiée par l'utilisation de colorants méthiniques particuliers;
- un nouveau produit photographique comprenant, sur un support, au moins une couche d'une telle émulsion.

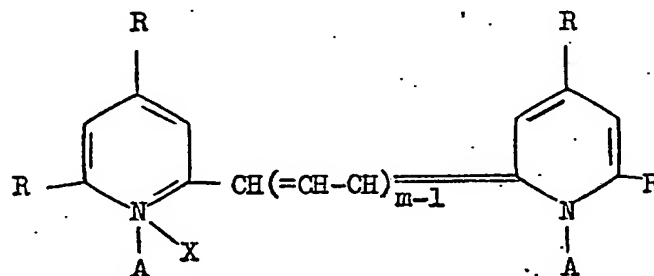
L'émulsion photosensible suivant l'invention, en substance ou appliquée en couche sur un support, contient essentiellement des halogénures d'argent photosensibles, et est caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, au moins un colorant méthinique dérivé de 4,6-diarylpicoliniums substitués.

Suivant un mode de réalisation avantageux, le colorant méthinique correspond à l'une des formules suivantes

20

I.

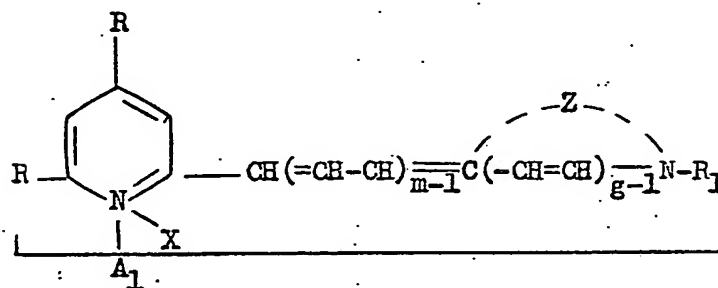
25



30

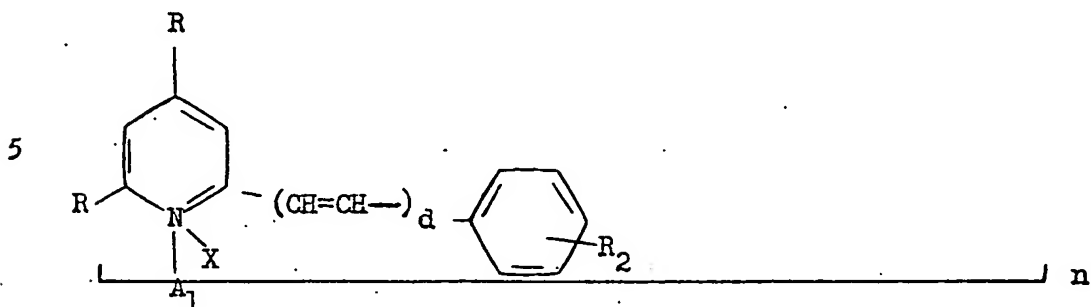
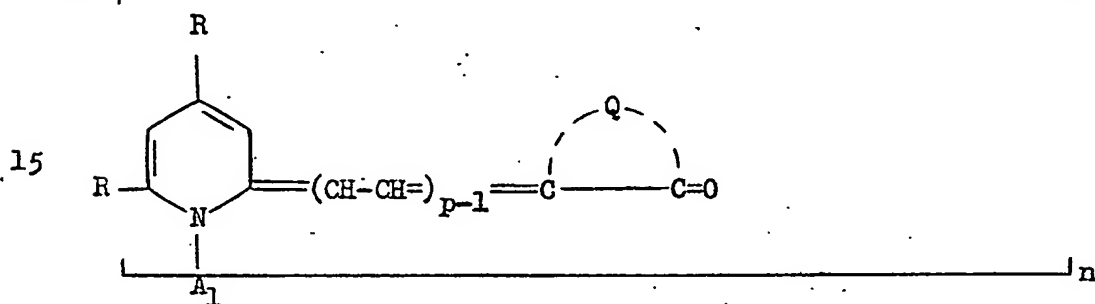
II.

35



n,

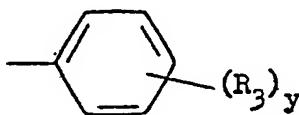
III.

10 et
IV.

20 où d, g et n représentent chacun un nombre entier égal à 1 ou à 2, m représente un nombre entier compris entre 1 et 4, p représente un nombre entier compris entre 1 et 3, R représente un groupe phényle, (notamment phényle substitué) tel que phényle lui-même, un groupe alcoyl-phényle de préférence contenant de 1 à 4 atomes
25 de carbone dans le motif alcoyle, tel que p-méthylphényle, p-éthylphényle, p-propylphényle, p-isopropylphényle, p-butylphényle, m-méthylphényle, m-éthylphényle, etc., un groupe alcoxyphényle de préférence contenant de 1 à 5 atomes de carbone dans le motif alcoxy tel que p-méthoxyphényle, p-éthoxyphényle, p-propoxyphényle,
30 p-isopropoxyphényle, p-butoxyphényle, p-pentyloxyphényle, m-méthoxyphényle, m-éthoxyphényle, m-propoxyphényle, m-butoxyphényle, m-pentyloxyphényle, 2,5-diméthoxyphényle, 2,5-diéthoxyphényle, 2,5-dipentyloxyphényle, etc., un groupe halogénophényle tel que p-chlorophényle, p-bromophényle, p-fluorophényle, m-chlorophényle
35 3,4-dichlorophényle, etc., un groupe nitrophényle tel que p-nitrophényle, o-nitrophényle, etc., R₁ représente un groupe alcoyle tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, butyle secondaire, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, etc., notamment un groupe alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de car-
40 bone, allyle, un groupe sulfoalcoyle tel que β-sulfoéthyle,

γ -sulfopropyle, γ -sulfobutyle ou ω -sulfobutyle, un groupe hydroxy-
 alcoyle, tel que β -hydroxyéthyle, γ -hydroxypropyle ou ω -hydroxy-
 butyle, un groupe alcoxyalcoyle tel que β -méthoxyéthyle, β -éthoxy-
 éthyle, β -propoxyéthyle, γ -méthoxypropyle ou γ -éthoxypropyle, un
 5 groupe carboxyalcoyle tel que carboxyméthyle, β -carboxyéthyle,
 γ -carboxypropyle ou ω -carboxybutyle, un groupe alcanoyloxyalcoyle
 tel que β -acétoxyéthyle, β -propionyloxyéthyle, γ -acétoxypropyle,
 ω -acétoxybutyle ou ω -butyryloxybutyle, un groupe alcoxycarbonyl-
 alcoyle, tel que méthoxycarbonylméthyle, β -méthoxycarbonyléthyle,
 10 β -éthoxycarbonyléthyle, γ -éthoxycarbonylpropyle ou ω -éthoxycarbo-
 nylbutyle, un groupe aralcoyle tel que benzyle ou phénétyle, par
 exemple, ou un groupe aryle (éventuellement substitué) tel que
 phényle, tolyle, chlorophényle, sulfophényle ou carboxyphényle,
 R_2 représente un groupe dialcoylamino, de préférence en position 4
 15 sur le noyau phényle et contenant de 2 à 10 atomes de carbone
 environ, tel que diméthylamino, diéthylamino, méthyléthylamino,
 dipropylamino, diisopropylamino ou dibutylamino, par exemple, ou
 nitro de préférence en position 3 sur un noyau phényle, X repré-
 sente un anion, par exemple, chlorure, bromure, iodure, thio-
 20 cyanate, sulfamate, méthyl-sulfate, éthyl-sulfate, perchlorate,
 benzènesulfonate, p-toluènesulfonate, etc., A représente un groupe
 monovalent tel qu'un groupe hydroxyalcoyle de préférence contenant
 de 2 à 4 atomes de carbone, par exemple, β -hydroxyéthyle,
 γ -hydroxypropyle, ω -hydroxybutyle, etc., un groupe dialcoylamino
 25 de préférence contenant de 2 à environ 10 atomes de carbone, par
 exemple, diméthylamino, diéthylamino, méthyléthylamino, dipropyl-
 amino, diisopropylamino, dibutylamino, etc., un groupe dialcoyl-
 aminoalcoyle où chacun des motifs alcoyle dialcoyle de préférence
 contient de 2 à environ 10 atomes de carbone, par exemple, diméthyl-
 30 aminoéthyle, diméthylaminopropyle, diéthylaminoéthyle, diéthylamino-
 propyle, diméthylaminodécyle, méthyléthylaminoéthyle, etc., et le
 groupe

35



dans lequel y représente un nombre entier égal à 1 ou 2 et R^3 re-
 présente un atome d'hydrogène ou un substituant, de préférence en
 40 position -4- sur le noyau phényle, comme substituant 4-alcoyle

de préférence contenant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple, méthyle, éthyle, propyle, butyle, etc., un groupe alcoxy de préférence contenant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple, méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy, etc., un atome d'halogène, par exemple, chlorure, bromure, etc., un groupe dialcoylamino de préférence contenant de 2 à environ 10 atomes de carbone, par exemple, diméthylamino, diéthylamino, méthyléthylamino, dipropylamino, diisopropylamino, dibutylamino, etc., un groupe nitro, phénylazo, un groupe alcoylthio de préférence contenant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple, méthylthio, éthylthio, propylthio, isopropylthio, butylthio, etc., un radical hétérocyclique, par exemple, 2-méthyl-5 (ou 6)-benzothiazolyle, 2-méthyl-5 (ou 6)-benzoxazolyle, 2-méthyl-5 (ou 6)-benzimidazolyle, etc., A^1 représente un radical identique à A si n est égal à 1, et si n est égal à 2, A^1 représente un groupe alcoylène divalent de préférence contenant de 2 à 10 atomes de carbone, par exemple, éthylène, propylène, 1,3-propylène, 1,4-butylène, 1,6-hexaméthylène, etc., Z représente les atomes non métalliques pour compléter un radical hétérocyclique avec un hétérocycle à 5 ou 6 atomes, tel que ceux de la classe du thiazole (par exemple, le thiazole, le 4-méthylthiazole, le 4-phénylthiazole, le 5-méthylthiazole, le 5-phénylthiazole, le 4,5-diméthylthiazole, le 4,5-diphénylthiazole, 4-(2-thiényl)thiazole, etc., ceux de la classe du benzothiazole, (par exemple, le benzothiazole, le 4-chlorobenzothiazole, le 5-chlorobenzothiazole; le 6-chlorobenzothiazole, le 7-chlorobenzothiazole, le 4-méthylbenzothiazole, le 5-méthylbenzothiazole, le 6-méthylbenzothiazole, le 5-bromobenzothiazole, 6-bromobenzothiazole, le 4-phénylbenzothiazole, 5-phénylbenzothiazole, le 4-méthoxybenzothiazole, le 5-méthoxybenzothiazole, le 6-méthoxybenzothiazole, le 5-iodobenzothiazole, le 6-iodobenzothiazole, le 4-éthoxybenzothiazole, le 5-éthoxybenzothiazole, tétrahydrobenzothiazole, le 5,6-diméthoxybenzothiazole, le 5,6-dioxyméthylènebenzothiazole, le 5-hydroxybenzothiazole, le 6-hydroxybenzothiazole, etc.), ceux de la classe du naphthothiazole, (par exemple 1'- α -naphthothiazole, le β -naphthothiazole, le 5-méthoxy- β -naphthothiazole, le 5-éthoxy- β -naphthothiazole, le 8-méthoxy- α -naphthothiazole, le 7-méthoxy- α -naphthothiazole, etc), ceux de la classe du thionaphténo-7',6',4,5-thiazole (par exemple le 4'-méthoxythianaphténo-7',6',4,5-thiazole, etc.), ceux de la série de 1'oxazole, (par exemple, le 4-méthylloxazole, le 5-méthylloxazole, le 4-phényloxazole, le 4,5-diphényloxazole, le 4-éthylloxazole, le 4,5-diméthylloxazole, le

5-phényloxazole, etc.), ceux de la série du benzoxazole, (par exemple, le benzoxazole, le 5-chlorobenzoxazole, le 5-méthylbenzoxazole, le 5-phénylbenzoxazole, le 6-méthylbenzoxazole, le 5,6-diméthylbenzoxazole, le 4,6-diméthylbenzoxazole, le 5-méthoxy-5 benzoxazole, le 5-éthoxybenzoxazole, le 5-chlorobenzoxazole, le 6-méthoxybenzoxazole, le 5-hydroxybenzoxazole, le 6-hydroxybenzoxazole, etc.) ceux de la série du naphtoxazole (par exemple, l' α -naphtoxazole, le β -naphtoxazole, etc.), ceux de la série du sélénazole (par exemple le 4-méthylsélénazole, le 4-phénylsélénazole, etc.), ceux de la série benzosélénazole (par exemple le benzosélénazole, le 5-chlorobenzosélénazole, le 5-méthoxybenzosélénazole, le 5-hydroxybenzosélénazole, le tétrahydrobenzosélénazole, etc.), ceux de la série du naphtosélénazole, (par exemple l' α -naphtosélénazole, le β -naphtosélénazole, etc.),
15 ceux de la série de la thiazoline (par exemple la thiazoline, la 4-méthylthiazoline, etc.), ceux de la série de la 2-pyridine (par exemple la 2-pyridine, la 5-méthyl-2-pyridine, etc.), ceux du type 4-pyridine (par exemple, 4-pyridine, 3-méthyl-4-pyridine, etc), ceux du type 2-quinoléine (par exemple, 2-quinoléine, 3-méthyl-2-quinoléine, 5-éthyl-2-quinoléine, 6-chloro-2-quinoléine, 3-chloro-2-quinoléine, 6-méthoxy-2-quinoléine, 8-éthoxy-2-quinoléine, 8-hydroxy-2-quinoléine, etc.), ceux du type 4-quinoléine (par exemple, 4-quinoléine, 6-méthoxy-4-quinoléine, 7-méthyl-4-quinoléine, 8-chloro-4-quinoléine, etc.), ceux du type 1-isoquinoléine, (par
25 exemple, l'isoquinoléine, 3,4-dihydro-1-isoquinoléine, etc.), ceux du type 3-isoquinoléine (par exemple, 3-isoquinoléine, ceux du type 3,3-dialcoylindolénine (par exemple, 3,3-diméthylindolénine, 5- ou 6-nitro-3,3-diméthyl-, ou 5- ou 6-cyano-3,3-diméthylindolénine, 3,3,5-triméthylindolénine, 3,3,7-triméthylindolénine, etc.), ceux
30 du type imidazole (par exemple, l'imidazole, les 1-alcoylimidazoles, les 1-alcoyl-4-phénylimidazoles, les 1-alcoyl-4,5-diméthylimidazoles, etc.), ceux de la série du benzimidazole (par exemple, le benzimidazole, les 1-alcoylbenzimidazole, les 1-aryl-5,6-dichlorobenzimidazole, etc.), ceux du type naphthimidazole (par exemple, les 1-alcoyl- α -naphthimidazole, les 1-aryl- β -naphthimidazoles, les 1-alcoyl-5-méthoxy- α -naphthimidazoles, etc.), etc., et Q représente les atomes non-métalliques pour compléter un radical hétérocyclique avec un hétérocycle de 5 à 6 atomes par exemple du type 2-pyrazoline-5-one (comme la 3-méthyl-1-phényl-2-pyrazolin-5-one, la 1-phényl-2-
40 pyrazoline-5-one, la 1-(2-benzothiazolyl)-3-méthyl-2-pyrazoline-5-one,

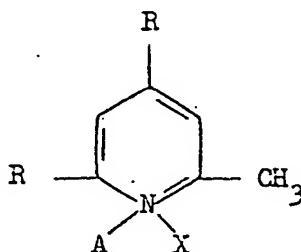
etc.), ceux du type isoxazolone (par exemple, la 3-phényl-5(4H)-isoxazolone, la 3-méthyl-5-(4H)-isoxazolone, etc.), ceux du type oxindole, (par exemple, les 1-alcoyl-2,3-dihydro-2-oxindoles, etc), ceux du type 2,4,6-tricétohexahydropyrimidine (par exemple l'acide 5 parbiturique ou l'acide 2-thiobarbiturique et leurs dérivés 1-alcoyl- (par exemple, 1-méthyl, 1-éthyl, 1-propyl, 1-heptyl, etc.), ou 1,3-dialcoyl- (par exemple, 1,3-diméthyl-1,3-diéthyl, 1,3-dipropyl, 1,3-diisopropyl, 1,3-dicyclohexyl, 1,3-di(β-méthoxyéthyl), etc.), ou 1,3-diaryl- (par exemple, 1,3-diphényl, 1,3-di(p-chlorophényl), 1,3-di(p-éthoxy-carbonylphényl), etc.), ou 1-aryl (par exemple, 1-phényl, 1-p-chlorophényl, 1-p-éthoxycarbonylphényl), etc.) ou 1-alcoyl-3-aryl (par exemple, 1-éthyl-3-phényl, 1-n-heptyl-3-phényl, etc.), ceux du type rhodanine (par exemple, du type 2-thio-2,4-thiazolidinedione, tel que la rhodanine, les 3-alcoyl- 15 rhodanines (comme la 3-éthylrhodanine, la 3-allylrhodanine, etc), les 3-carboxyalcoylrhodanines (comme la 3-(2-carboxyéthyl)rhodanine, la 3-(4-carboxybutyl)rhodanine, etc.), les 3-sulfoalcoylrhodanines (par exemple, la 3-(2-sulfoéthyl)rhodanine, la 3-(3-sulfopropyl)-rhodanine, la 3-(4-sulfobutyl)rhodanine, etc.), ou les 3-arylrhodanines (par exemple, la 3-phénylrhodanine, etc.), etc., ceux du 20 type 2(3H)-imidazo- \int 1,2- \overline{a} pyridone, ou du type 5,7-dioxo-6,7-dihydro-5-thiazolo- \int 3,2- \overline{a} pyrimidine (par exemple la 5,7-dioxo-3-phényl-6,7-dihydro-5-thiazolo \int 3,2- \overline{a} pyrimidine, etc.), ceux du type 2-thio-2,4-oxazolidinedione (c'est-à-dire du type 2-thio- 25 2,4(3H,5H)oxazoledione, (par exemple, la 3-éthyl-2-thio-2,4-oxazolidinedione, la 3-(2-sulfoéthyl)-2-thio-2,4-oxazolidinedione, la 3-(4-sulfobutyl)-2-thio-2,4-oxazolidinedione, la 3-(3-carboxypropyl)-2-thio-2,4-oxazolidinedione, etc.), ceux du type thianaphténone, (par exemple la 3-(2H)-thianaphténone, etc.), 30 ceux du type 2-thio-2,5-thiazolidinedione (c'est-à-dire du type 2-thio-2,5(3H,4H)-thiazoledione (par exemple, le 3-éthyl-2-thio-2,5-thiazolidinedione, etc.), ceux du type 2,4-thiazolidinedione (par exemple la 2,4-thiazolidinedione, la 3-éthyl-2,4-thiazolidinedione, la 3-phényl-2,4-thiazolidinedione, la 3-α-naphtyl-2,4-thiazolidinedione, etc.), ceux du type thiazolidinone (par exemple 35 la 4-thiazolidinone, la 3-éthyl-4-thiazolidinone, la 3-phényl-4-thiazolidinone, la 3-α-naphtyl-4-thiazolidinone, etc.), ceux du type 2-thiazolin-4-one (par exemple la 2-éthylmercapto-2-thiazolin-4-one, les 2-alcoylphénylamino-2-thiazolin-4-one, la 2-diphényl- 40 amino-2-thiazolin-4-one, etc.), ceux du type 2-imino-4-oxazolidinone

(c'est-à-dire, pseudohydantoïne,) ceux du type, 2,4-imidazolidinedione (hydantoïne) (par exemple la 2,4-imidazolidinedione, la 3-éthyl-2,4-imidazolidinedione, la 3-phényl-2,4-imidazolidinedione, la 3- α -naphtyl-2,4-imidazolidinedione, la 1,3-diéthyl-2,4-imidazolidinedione, la 1-éthyl-3-phényl-2,4-imidazolidinedione, la 1-éthyl-3- α -naphtyl-2,4-imidazolidinedione, la 1,3-diphényl-2,4-imidazolidinedione, etc.), ceux de la série de la 2-thio-2,4-imidazolidinedione (c'est-à-dire la 2-thiohydantoïne) (par exemple la 2-thio-2,4-imidazolidinedione, la 3-éthyl-2-thio-2,4-imidazolidinedione, la 3-(4-sulfobutyl)-2-thio-2,4-imidazolidinedione, la 3-(2-carboxyéthyl)-2-thio-2,4-imidazolidinedione, la 3-phényl-2-thio-2,4-imidazolidinedione, la 3- α -naphtyl-2-thio-2,4-imidazolidinedione, la 1,3-diéthyl-2-thio-2,4-imidazolidinedione, la 1-éthyl-3-phényl-2-thio-2,4-imidazolidinedione, la 1-éthyl-3- α -naphtyl-2-thio-2,4-imidazolidinedione, la 1,3-diphényl-2-thio-2,4-imidazolidinedione, etc.), ceux du type (2-imidazolin-5-one (par exemple la 2-propylmercapto-2-imidazolin-5-one, etc.)). De préférence le noyau hétérocyclique contient 5 atomes, 3 de ces atomes étant des atomes carbone, 1 de ces atomes un atome d'azote et 1 de ces atomes étant choisi dans la classe constituée par l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et l'atome de soufre.

Les colorants méthiniques présentant les caractéristiques décrites ci-dessus peuvent être utilisés, soit pour sensibiliser, soit pour désensibiliser les émulsions photographiques aux halogénures d'argent. Les colorants méthiniques suivant l'invention susceptibles de jouer le rôle de sensibilisateurs pour les émulsions photographiques aux halogénures d'argent, sont caractérisés en ce que leur molécule ne contient pas de groupe désensibilisateur. Suivant un autre mode de réalisation, les colorants méthiniques de l'invention sont susceptibles de jouer le rôle de désensibilisateurs pour les émulsions photographiques aux halogénures d'argent; dans ce cas, la molécule de ces colorants contient au moins un groupe fortement électronégatif, par exemple un groupe nitro ou un groupe phénylazo substituant un noyau phényle. Tous les composés ci-dessus sont cristallisables et solubles, à la fois dans l'eau et dans l'alcool. Ainsi qu'on l'a indiqué ci-dessus, les émulsions photosensibles suivant l'invention contiennent au moins l'un des colorants ci-dessus et suivant un mode de réalisation avantageux, elles contiennent au moins parmi les colorants ci-dessus l'un de deux appartenant à la classe des sensibilisateurs. Pour préparer les colorants

méthodiques définies à l'une des formules I, II, III ou IV ci-dessus, on peut utiliser comme intermédiaire un sel de picolinium correspondant à l'une des formules ci-dessous

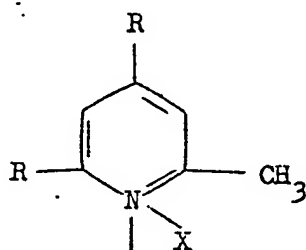
5 V.



10

et

15



20

A₁

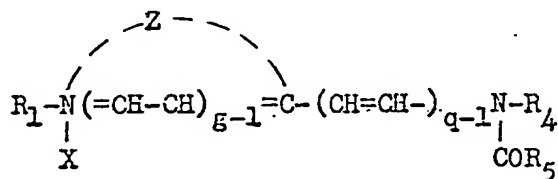
où n, R, X, A et A¹ présentent la signification précitée. D'une façon générale, on procède en chauffant un mélange qui comprend un sel quaternaire correspondant à l'une des deux formules V et VI ci-dessus et un dérivé intermédiaire approprié. De préférence, on peut chauffer le mélange réactionnel dans n'importe quel solvant du type de ceux servant d'une façon classique à la synthèse de tels colorants; parmi les solvants ainsi utilisables, on peut citer l'éthanol, le propanol, le dioxanne, la pyridine, la quinoléine, etc; on opère généralement à des températures pouvant aller jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel. Avantagusement, on effectue la réaction en présence d'un agent basique favorisant la condensation, par exemple une amine tertiaire telle que la triméthylamine, la triéthylamine, la tri-n-propylamine, la tri-n-butylamine, la N-méthylpipéridine, la N-éthylpipéridine, la N,N-diméthylaniline, la N,N-diéthylaniline, etc.

Pour la préparation des colorants du type cyanine symétrique correspondant à la formule I ci-dessus, on peut procéder avantagusement en chauffant un mélange comprenant un composé de formule V

ci-dessus en présence, soit d'acétate de diéthoxyméthyl si l'on veut préparer la carbocyanine, soit de triméthoxypropène, si l'on veut préparer une bicarbocyanine, soit encore de chlorhydrate de 1-anilino-5-phénylimino-1,3-pentadiène, si l'on veut préparer une 5 tricarbocyanine, etc. De préférence, on opère dans un solvant et en présence d'une amine tertiaire, suivant ce que l'on a indiqué ci-dessus.

Pour préparer des colorants méthyniques suivant l'invention, appartenant à la classe des colorants du type cyanine non 10 symétrique, tel que définis ci-dessus à la formule II (où n est égal à 1), on peut par exemple chauffer un mélange comprenant un composé de formule V ci-dessus et un composé qui présente la formule

15 VII.



20 où g, R¹, X et Z ont la signification précitée, q représente un nombre entier, égal à 1 ou à 2, R⁴ représente un groupe aryle contenant 6 ou 7 atomes de carbone, par exemple phényle, para-tolyle, etc. et R⁵ représente un groupe alcoyle contenant de 1 à 12 25 atomes de carbone. On opère de préférence dans un solvant approprié et en présence d'un agent basique pour favoriser la condensation.

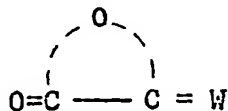
Pour préparer des colorants du type cyanine non symétrique, correspondant à la formule II ci-dessus, mais dans laquelle n est égal à 2, on peut procéder d'une façon analogue, en faisant réagir un composé de formule VI ci-dessus avec un composé de 30 formule VII ci-dessus.

Pour préparer des colorants styryliques suivant l'invention, c'est-à-dire des colorants correspondant à la formule III ci-dessus, on peut par exemple procéder en chauffant un mélange comprenant un composé, soit de formule V ci-dessus, soit de formule 35 VI ci-dessus, avec un p-aminobenzaldéhyde N,N-disubstitué. On peut par exemple choisir le para-aminocinnamaldéhyde, le méta-nitro-benzaldéhyde, etc, comme produit de départ et effectuer la réaction dans un solvant approprié en présence d'un agent basique favorisant la condensation.

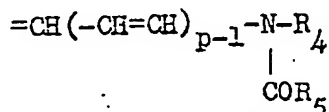
40 Pour préparer des colorants méthiniques suivant l'invention,

du type mérocyanine, c'est-à-dire correspondant à la formule IV ci-dessus, on peut procéder en chauffant un mélange comprenant un composé soit de formule V, soit de formule VI ci-dessus, et un composé présentant la formule ci-dessous

5 VIII.



où Q a la signification précitée et W représente un groupe de
10 formule

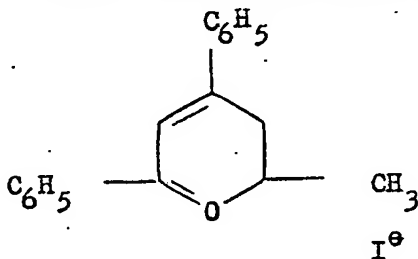


où p, R⁴ et R⁵ présentent la signification précitée.

15 Les exemples ci-dessous décrivent des procédés pour préparer des colorants méthiniques suivant l'invention.

EXEMPLE 1.- Iodure de 2-méthyl-4,6-diphénylpyrylium

20



25

A 100 ml d'anhydride acétique, on ajoute lentement 30 ml d'acide sulfurique; puis on chauffe le mélange pendant 2 heures à 70°C. On ajoute alors 30 ml d'acétophénone et, de nouveau, de l'anhydride acétique (15 ml), après quoi on chauffe le mélange résultant pendant 24 heures à 50°C. Après refroidissement, on
30 ajoute 200 ml d'éthanol, et on maintient le mélange refroidi pendant 3 heures. Par filtration, on recueille le produit qu'on lave avec de l'éther.

On a ainsi obtenu un sulfo-acétate qu'on met en suspension dans un litre d'eau et qu'on transforme ensuite en l'iodure
35 correspondant en le traitant sous agitation pendant 1 heure à 60° avec 20 g d'iodure de sodium. On recueille par filtration un produit qu'on lave avec de l'eau, puis avec de l'éthanol. On obtient ainsi 22 g de produit brut (rendement 53%). En faisant recristalliser une fois le produit brut dans l'éthanol, on obtient un corps
40 fondant à 220-222°C, avec décomposition.

On peut préparer suivant ce procédé d'autres sels de pyrylium ci-dessous

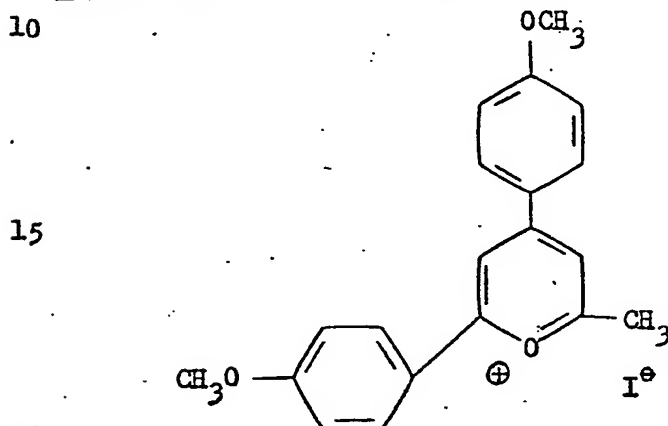
A Iodure de 4,6-di-(4-chlorophényl)-2-méthylpyrylium

B Iodure de 4,6-di-(3,4-dichlorophényl)-2-méthylpyrylium

TABLEAU I

	<u>Rendement</u>	<u>Point de fusion °C</u>	<u>Solvant de recristallisation</u>
A	64%	235-236	éthanol
B	90%	194-195	éthanol

EXEMPLE 2.- Iodure de 4,6-di(4-méthoxyphényl)-2-méthylpyrylium



On prépare un mélange comprenant 50 ml d'anhydride acétique et 50 ml du composé résultant de l'addition du trifluorure de bore et de l'éther éthylique. A ce mélange, on ajoute 27 ml de 4-méthoxyacétophénone, puis on chauffe le mélange résultant pendant 16 heures à 50°C. Après refroidissement, on dilue le mélange avec 200 ml d'éther et on le maintient refroidi pendant 2 heures. Par filtration, on recueille un produit qu'on lave avec de l'éther. On obtient 35,6 g de produit brut (rendement 72%).

Le fluoborate ainsi préparé est mis en suspension dans 1000 ml d'eau, puis il est transformé en iodure correspondant par traitement à 60°C pendant 1 heure avec 20 g d'iodure de sodium. On recueille le produit par filtration, puis on le lave d'abord avec de l'eau et ensuite avec de l'alcool. On obtient 33,2 g de produit brut et, par recristallisation dans l'éthanol, on obtient finalement un composé fondant à 244°C-246°C, avec décomposition. On peut aussi préparer suivant le procédé de l'exemple 2 les sels de pyrylium ci-dessous; les données expérimentales relatives à la préparation de ces sels sont rassemblées au tableau 2 ci-dessous

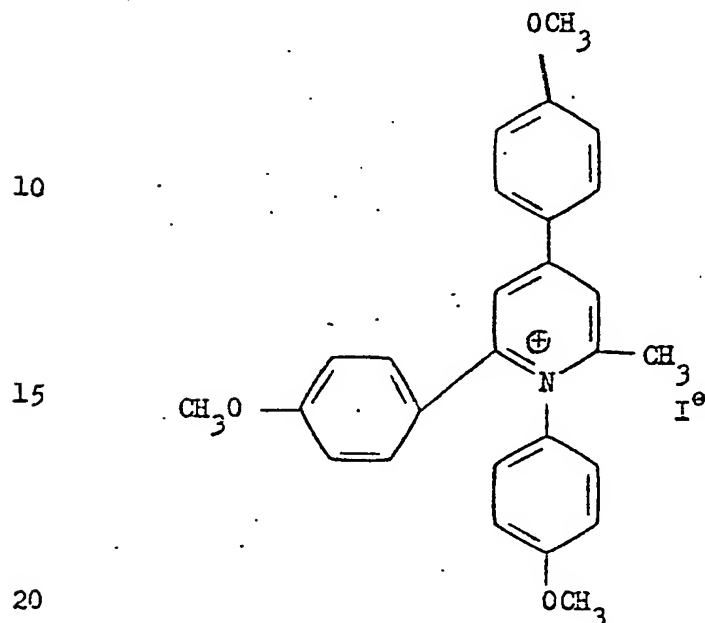
A Fluoborate de 4,6-di-(2,5-diméthoxyphényl)-2-méthylpyrylium

B Fluoborate de 2-méthyl-4,6-di-2-thiénylpyrylium

TABLEAU 2

	<u>Rendement</u>	<u>Point de fusion °C</u>
A	37%	189-190
B	95%	214-215

5 Exemple 3.- Iodure de 1,4,6-tri(4-méthoxyphényl)-2-picolinium



On prépare une suspension de 10 g d'iodure de 4,6 di(4-méthoxyphényl)-2-méthylpyrrolinium dans 200 ml de benzène; tout en maintenant cette suspension sous agitation, on lui ajoute 5 g de 4-anisidine, puis on chauffe le mélange à reflux pendant 3 heures en utilisant un dispositif pour éliminer l'eau. Après refroidissement, on ajoute 400 ml d'éther et, par filtration, on recueille un produit brut qu'on lave avec de l'éther, on obtient 11,4 g de produit (rendement 92%). Par recristallisation dans l'éthanol, on obtient un composé fondant à 223-224°C.

Suivant le même procédé, on peut préparer les différents sels de picolinium rassemblés dans la liste ci-dessous; les données opératoires sont rassemblées au tableau 3 ci-dessous

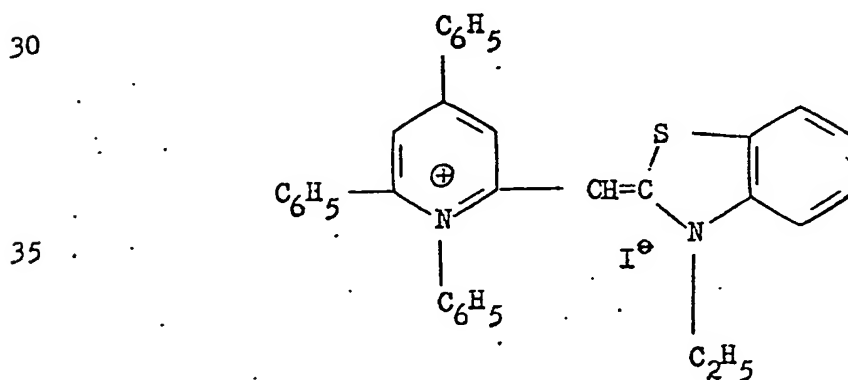
- 35
- A Iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-4,6-diphényl-2-picolinium
- B Iodure de 1-(2-diéthylaminoéthyl)-4,6-diphényl-2-picolinium
- C Iodure de 1-(3-diméthylaminopropyl)-4,6-diphényl-2-picolinium
- D Iodure de 1-diméthylamino-4,6-diphényl-2-picolinium
- 40 E Iodure de 1,4,6-triphényl-2-picolinium

- F Iodure de 1-(4-chlorophényl)-4,6-diphényl-2-picolinium
 G Iodure de 1-(4-méthylthiophényl)-4,6-diphényl-2-picolinium
 H Iodure de 1-(4-diéthylaminophényl)-4,6-diphényl-2-pico-
 linium
 5 I Iodure de 1-(4-nitrophényl)-4,6-diphényl-2-picolinium
 J Iodure de 1,1-éthylène-bis-(4,6-diphényl-2-picolinium)
 K Iodure de 1-(3,4-dichlorophényl)-4,6-diphényl-2-pico-
 linium
 L Iodure de 4,6-di-(4-chlorophényl)-1-(4-diéthylaminophényl)-
 2-picolinium
 10 M Iodure de 4,6-di-(3,4-dichlorophényl)-1-(3-diméthylamino-
 propyl)-2-picolinium

TABLEAU 3

	<u>Rendement</u>	<u>Point de fusion °C</u>	<u>Solvant de recristallisation</u>
15 A	96%	146-147	Ethanol
B	63%	136-139	Ethanol
C	76%	184-186	Ethanol
D	45%	---	---
E	98%	243-245	Ethanol
20 F	99%	270-272	Ethanol
G	89%	169-172	Ethanol
H	61%	---	---
I	95%	211-212	Ethanol
J	99%	161-163	Ethanol
25 K	89%	233-234	Ethanol
L	56%	238-239	Ethanol
M	30%	186-188	Ethanol

EXEMPLE 4.- Iodure de 3'-éthyl-1,4,6-triphényl-2-pyridothiacyanine



On prépare une solution contenant 1,12 g d'iodure de 1,4,6-triphényl-2-picolinium dans 10 ml de piridine et 2 ml d'anhydride acétique. A ce mélange, on ajoute 0,92 g d'éthyl-sulfate de 3-éthyl-2-éthyl-thiobenzothiazole, puis 3 ml de triéthylamine. On chauffe le mélange à reflux pendant 5 minutes, après quoi on précipite le colorant par addition de 300 ml d'eau; par filtration, on recueille le colorant et on le lave avec de l'eau. Après deux recristallisations dans l'éthanol, on obtient finalement 0,85 g de produit (rendement 51%) se présentant sous forme de cristaux de couleur orange qui fondent à 281°C. En reprenant le procédé décrit à l'exemple 3, on peut préparer les divers colorants rassemblés dans la liste ci-dessous. Les données expérimentales relatives à la préparation de ces colorants sont rassemblées au tableau 4 ci-dessous; dans tous les cas, on utilise l'éthanol comme solvant de cristallisation.

- A Iodure de 1-(4-chlorophényle)-3'-éthyl-4,6-diphényl-2-pyridothiacyanine
- B Iodure de 3-éthyl-1-(2-hydroxyéthyl)-4,6-diphényl-2-pyridothiacyanine
- 20 C Iodure de 1-(4-diéthylaminophényl)-3'-éthyl-4,6-diphényl-2-pyridothiacyanine
- D Iodure de 1-(3-diéthylaminopropyl)-3'-éthyl-4,6-diphényl-2-pyridothiacyanine
- E Iodure de 4,6-di-(3,4-dichlorophényl)-3'-éthyl-1-(4-phénylazophényl)-2-pyridothiacyanine
- 25 F 1,1-Ethylènebis-(iodure de 3'-éthyl-4,6-diphényl-2-pyridothiacyanine)
- G Iodure de 3'-éthyl-1-(4-nitrophényl)-4,6-diphényl-2-pyridothiacyanine

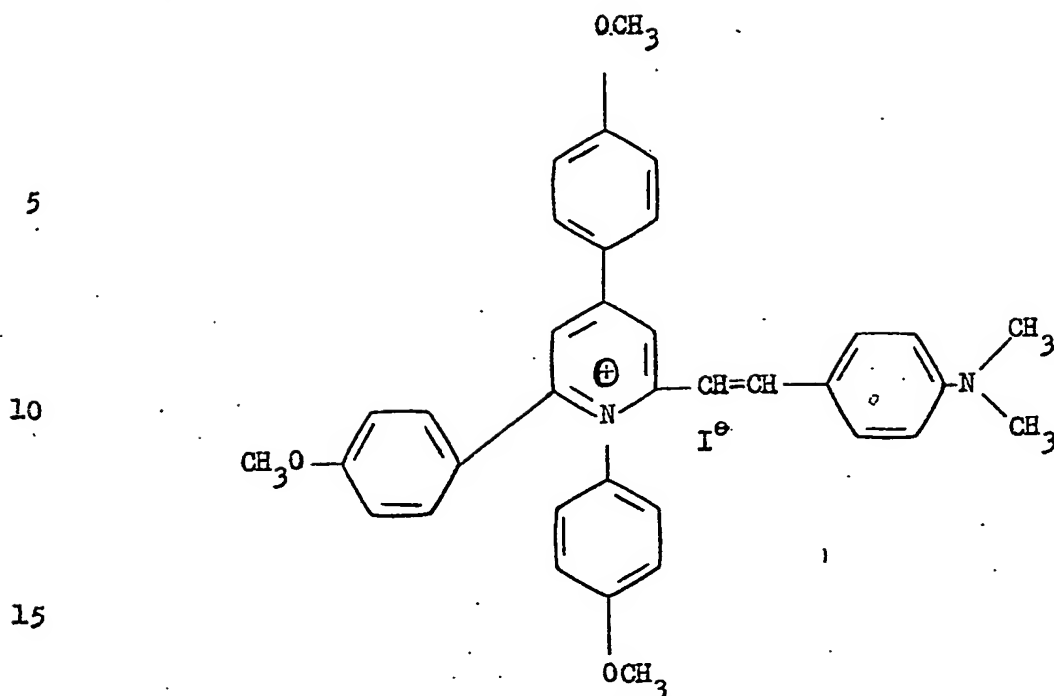
30

TABLEAU 4

	<u>Rendement</u>	<u>Point de fusion °C</u>
A	62%	263-264
B	31%	221-222
C	22%	292-293
35 D	14%	217-218
E	9%	> 300
F	4%	252-253
G	15%	286-287

Exemple 5.- Iodure de 2-(4-diméthylaminostyryl)-1,4,6-tri-(4-méthoxyphényl)-pyridinium

40



On prépare un mélange contenant 1,35 g de 1,4,6-tri(4-méthoxyphényl)-2-picolinium et 0,41 g de 4-diméthylaminobenzal-

20 déhyde dans 10 ml d'éthanol. A ce mélange, on ajoute 3 ml de pipéridine, puis on chauffe à reflux pendant 1 heure, après quoi on précipite le colorant par addition de 300 ml d'eau. On recueille ce colorant par filtration et, après deux recristallisations dans l'éthanol, on recueille 0,80 g (rendement 48%) de colorant qui se

25 présente sous forme de cristaux de couleur rouge et fondant à 209-211°C.

En reprenant le procédé décrit à l'exemple 5 ci-dessus, on peut préparer les colorants rassemblés dans la liste ci-dessous; les données expérimentales relatives à la préparation de ces colo-

30 rants sont rassemblées au tableau 5 ci-dessous.

- A Iodure de 2-(4-diméthylaminostyryl)-1-(2-hydroxyéthyl)-4,6-diphénylpyridinium
- B Iodure de 4,6-di-(4-chlorophényl)-1-(3-diméthylaminopropyl)-2-(4-diméthylaminostyryl)pyridinium
- 35 C Iodure de 1-(4-chlorophényl)-2-(4-diméthylaminostyryl)-4,6-diphénylpyridinium
- D Iodure de 4,6-di-(3,4-dichlorophényl)-1-(4-diéthylaminophényl)-2-(4-diméthylaminostyryl)pyridinium
- E Iodure de 4,6-di-(4-chlorophényl)-2-(4-diméthylaminostyryl)-1-(2-hydroxyéthyl)pyridinium
- 40

F Iodure de 1,1-hexaméthylène-bis-2-(4-diméthylamino-styryl)-4,6-diphénylpyridinium

G Iodure de 2-(4-diméthylaminostyryl)-1-(2-méthyl-6-benzothiazolyl)-4,6-diphénylpyridinium

5 H Iodure de 2-(4-diméthylaminostyryl)-1-(4-nitrophényl)-4,6-diphénylpyridinium

Dans tous les cas, on utilise l'éthanol comme solvant de recristallisation.

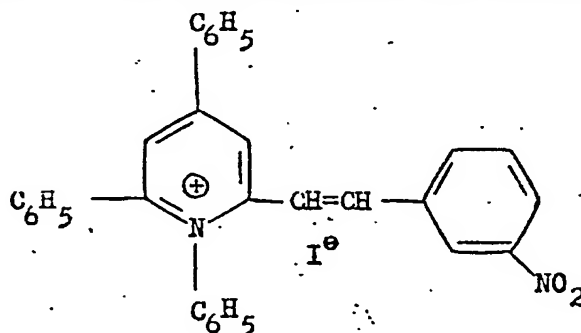
TABLERAU 5

10	<u>Rendement</u>	<u>Point de fusion °C</u>
A	20%	217-219
B	35%	194-196
C	41%	287-289
D	22%	> 300
15 E	13%	231-232
F	15%	191-192
G	13%	> 300
H	8%	> 300

Exemple 6.- Iodure de 2-(3-nitrostyryl)-1,4,6-triphénylpyridinium

20

25



On prépare un mélange contenant 1,12 g d'iodure de
 30 1,4,6-triphényl-2-picolinium et 0,38 g de 3-nitrobenzaldéhyde,
 dans 10 ml d'éthanol. On ajoute 5 gouttes de pipéridine, puis on
 chauffe le mélange à reflux pendant 1 heure; on le fait refroidir
 et on le maintient refroidi pendant 8 heures, puis l'on recueille
 le colorant formé par filtration. Après deux recristallisations
 35 dans l'éthanol, on obtient 0,35 g (rendement 24%) d'un colorant
 se présentant sous forme de cristaux de couleur jaune pâle dont
 on n'observe pas la fusion à une température inférieure à 300°C.

En reprenant le procédé de l'exemple 6, on peut préparer
 les colorants rassemblés dans la liste ci-dessous; les données ex-
 40 périmentales relatives à la préparation de ces colorants sont ras-

B Iodure de 1,1'-di(4-diéthylaminophényl)-4,4',6,6'-tétraphényl-2,2'-pyridocarbocyanine

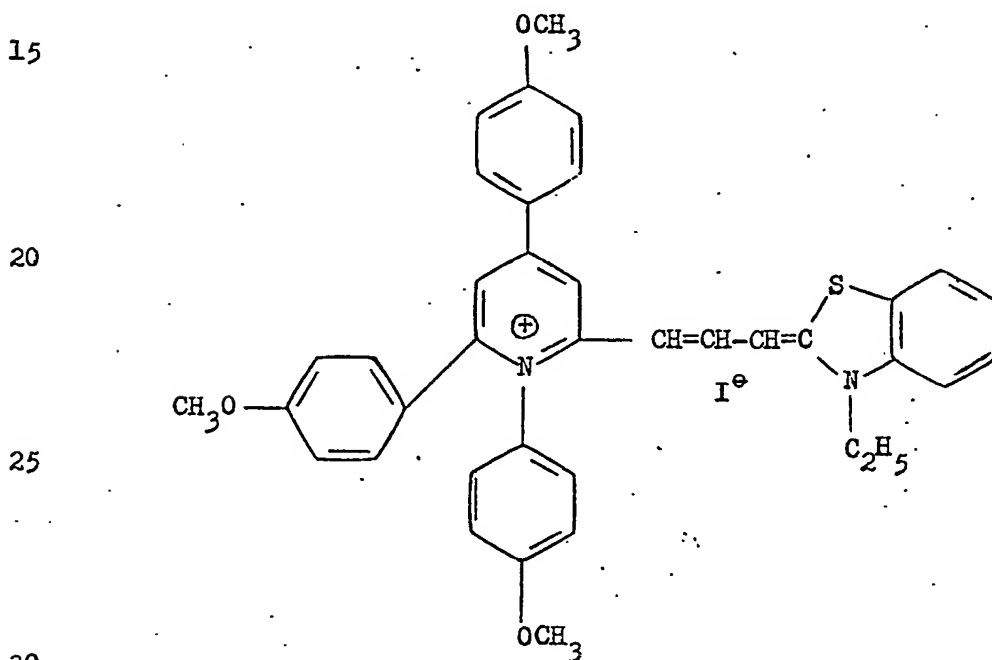
C Iodure de 4,4',6,6'-tétraphényl-2,2'-pyridocarbocyanine

5 Dans tous les cas on utilise l'éthanol comme solvant de recristallisation.

TABLERAU 7

	<u>Rendement</u>	<u>Point de fusion °C</u>
A	11%	273-275
10 B	13%	> 300
C	7%	222-223

Exemple 8.- Iodure de 3'-éthyl-1,4,6-tri(4-méthoxyphényl)-2-pyridothiacarbocyanine



On prépare un mélange contenant de l'iodure de 1,4,6-tri(4-méthoxyphényl)-2-picolinium et 2 ml d'anhydride acétique dans 10 ml de piridine; on ajoute à ce mélange 1,13 g d'iodure de 2-β-acétanilidovinyl-3-éthylbenzothiazolium, puis 3 ml de triéthyl-

35 amine. On chauffe le mélange à reflux pendant 5 minutes, puis on précipite le colorant avec de l'eau, on le recueille par filtration et on le lave. Après deux recristallisations dans l'éthanol, on obtient finalement 0,86 g de colorant (rendement 45%), se présentant sous forme de cristaux qui fondent à 259-260°C.

40 En reprenant le procédé de l'exemple 8, on peut préparer

les divers colorants rassemblés dans la liste ci-dessous: les données expérimentales relatives à la préparation de ces colorants sont rassemblées au tableau 8 ci-dessous.

- 5 A Iodure de 3'-éthyl-1-(2-hydroxyéthyl)-4,6-diphényl-2-pyridothiacarbocyanine
- B Iodure de 1-(4-diéthylaminophényl)-3'-éthyl-4,6-diphényl-2-pyridothiacarbocyanine
- C Iodure de 1-(2-diéthylaminoéthyl)-3'-éthyl-4,6-diphényl-2-pyridothiacarbocyanine
- 10 D Iodure de 1-diméthylamino-3'-éthyl-4,6-diphényl-2-pyridothiacarbocyanine
- E 1,1-Ethylène-bis-(iodure de 3'-éthyl-4,6-diphényl-2-pyridothiacarbocyanine
- 15 F Iodure de 4,6-di(3,4-dichlorophényl)-3'-éthyl-1-(4-phénylazophényl)-2-pyridothiacarbocyanine

TABLEAU 8

	Rendement	Point de fusion °C	Solvant de recristallisation
A	30%	225-226	Ethanol
20 B	50%	265-266	Ethanol
C	51%	187-188	Ethanol
D	8%	174-175	Ethanol
E	25%	252-254	Ethanol
F	10%	274-275	Ethanol

25 On peut en outre préparer des oxacarbocyanines du type décrit ci-après suivant le procédé décrit à l'exemple 8, en utilisant comme produit de départ les sels de picolinium appropriés et l'iodure de 2- β -acétanilidovinyl-3-éthylbenzoxazole (1,09 g). Les données expérimentales relatives à la préparation de ces

30 oxacarbocyanines sont rassemblées au tableau 9 ci-dessous.

- A-1 Iodure de 3-éthyl-1',4',6'-tri-(4-méthoxyphényl)-oxa-2'-pyridocarbocyanine
- B-1 Iodure de 1'-diméthylamino-3-éthyl-4',6'-diphényl-oxa-2'-pyridocarbocyanine
- 35 C-1 Iodure de 1'-(4-diéthylaminophényl)-3-éthyl-4',6'-diphényl-oxa-2'-pyridocarbocyanine
- D-1 Iodure de 1'-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthyl-4',6'-diphényl-oxa-2'-pyridocarbocyanine

TABLEAU 9

	<u>Rendement</u>	<u>Point de fusion °C</u>	<u>Solvant de recristallisation</u>
A-1	21%	269-270	Ethanol
B-1	3%	188-189	Méthanol/acétate d'éthyle
5 C-1	35%	249-250	Ethanol
D-1	34%	168-170	Ethanol

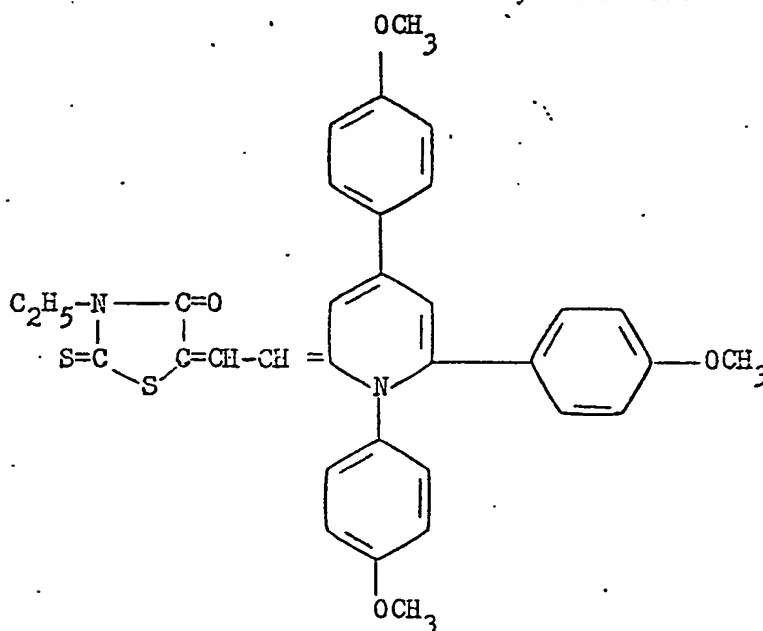
Le procédé décrit à l'exemple 8 permet aussi de préparer des benzothiacarbocyanines à partir des sels de picolinium correspondants et du p-toluènesulfonate de 2-p-anilinovinyl-1-éthyl-p-10. naphthothiazolium; les données expérimentales relatives à la préparation de ces colorants sont rassemblées au tableau 10 ci-dessous.

- A-2 Iodure de 1-(2-diéthylaminoéthyl)-3'-éthyl-4,6-diphényl-4',5'-benzo-2-pyridothiacarbocyanine
- 15 B-2 Iodure de 1-(4-diéthylaminophényl)-3'-éthyl-4,6-diphényl-4',5'-benzo-2-pyridocarbocyanine
- C-2 Iodure de 3'-éthyl-1,4,6-tri-(4-méthoxyphényl)-4',5'-benzo-2-pyridothiacarbocyanine

TABLEAU 10

	<u>Rendement</u>	<u>Point de fusion °C</u>	<u>Solvant de recristallisation</u>
20 A-2	63%	172-174	Méthanol
B-2	32%	220-222	Méthanol
C-2	41%	245-246	Ethanol

25 Exemple 9.- 3-Ethyl-5- { 1,4,6-tri(4-méthoxyphényl)-2(1H)-pyridylidène-7-éthylidène } rhodanine



On prépare un mélange contenant 1,35 g d'iodure de 1,4,6-tri-(4-méthoxyphényl)-2-picolinium et 0,77 g de 5-acétanilidométhylène-3-éthylrhodanine dans 10 ml de piridine. On ajoute à ce mélange 3 ml d'anhydride acétique et 4 ml de triéthylamine, puis 5 on chauffe le mélange à reflux pendant une demi-heure. On précipite le colorant avec de l'eau, on le recueille par filtration et, après deux recristallisations dans l'éthanol, on obtient 0,20 g (rendement 14%) de colorant purifié se présentant sous forme de cristaux de couleur sombre qui fondent à 196-197°C.

10 Suivant le procédé de l'exemple 9, on peut préparer d'autres mérocarbocyanines telles que celles rassemblées dans la liste ci-dessous; les données expérimentales relatives à la préparation de ces mérocarbocyanines sont rassemblées au tableau 11 ci-dessous.

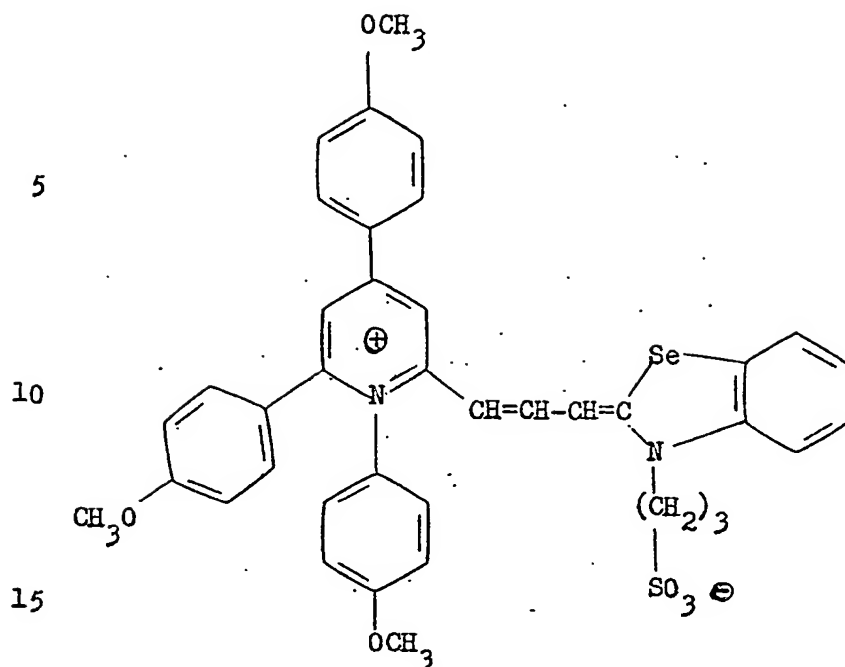
- 15 A 5- { \int 1-(2-Diéthylaminoéthyl)-4,6-diphényl-2(1H)-pyridylidène / éthylidène } -3-éthylrhodanine
- B 5- { \int 4,6-Di-(3,4-dichlorophényl)-1-(4-phénylazo-phényl)-2(1H)-pyridylidène / éthylidène } -3-éthylrhodanine
- 20 C 3-Ethyl-5- { \int 1-(4-nitrophényl)-4,6-diphényl-2(1H)-pyridylidène / éthylidène } rhodanine
- D N,N-Ethylène-bis-(3-éthyl-5- \int (4,6-diphényl-2(1H)-pyridylidène) éthylidène / rhodanine

TABLEAU 11

	Rendement	Point de fusion °C	Solvant de recristallisation
25 A	24%	133-134	Méthanol
B	22%	277-278	Diméthylacétamide
C	15%	208-210	Méthanol
D	24%	159-160	Diméthylacétamine

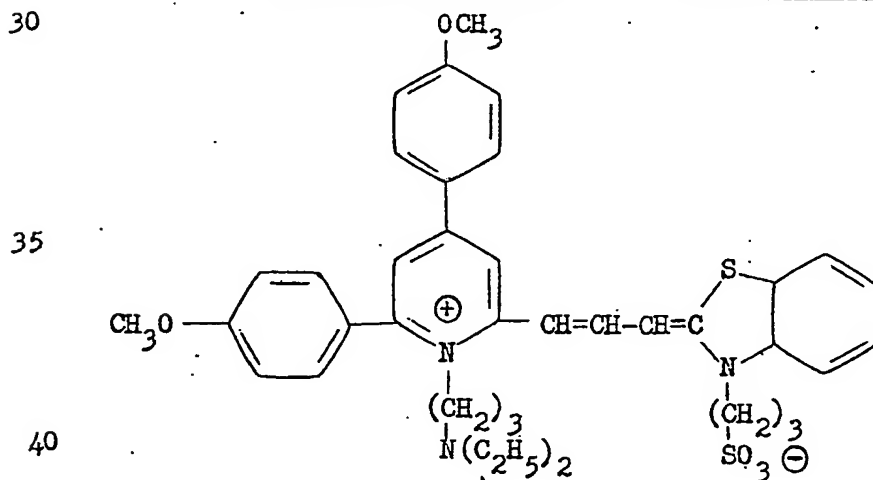
A la place de la 5-acétalindométhylène-3-éthylrhodanine, 30 on peut utiliser n'importe quel autre sel quaternaire correspondant comportant un enchaînement d'atomes tel que celui désigné ci-dessus par Q, de façon à obtenir d'autres mérocarbocyanines utilisables de la même façon en photographie.

35 Exemple 10.- Anhydro-hydroxyde de 1,4,6-tris-(4-méthoxyphényl)-3'-(3-sulfonopropyl)-2-pyridosélénacarbocyanine



On prépare un mélange comprenant 1,8 g d'iodure de 1,4,6-tri(4-méthoxyphényl)-2-picolinium, 1,4 g d'anhydro-hydroxyde 20 de 2-p-acétanilidovinyl-3-(3'-sulfopropyl)benzosélénazolium, 5 ml d'anhydride acétique, 8 ml de triéthylamine et 10 ml de pyridine. On chauffe ce mélange à reflux pendant 5 minutes, on le laisse refroidir et on le verse dans 400 ml d'éther. Par filtration, on recueille le colorant, on le lave et on le fait recristalliser deux 25 fois dans l'éthanol. On obtient avec un rendement de 36% un composé fondant à 237-239°C.

Exemple 11. - Anhydro-hydroxyde de 1-(3-diéthylaminopropyl-4,6-bis(4-méthoxyphényl)-3'-(3-sulfopropyl)-2-pyrido-thiacarbocyanine



Dans 15 ml de pyridine, on prépare un mélange qui contient 2,7 g d'iodure de 1,3-diéthylamino propyl-4,6-bis(4-méthoxyphényl)-2-picolinium, 2,1 g d'anhydro-hydroxyde de 2- β -acétanilidovinyl-3(3-sulfopropyl)-benzothiazolium, 3 ml d'anhydride acétique et 5 ml de triéthylamine. On chauffe ce mélange à reflux pendant 10 minutes, on le laisse refroidir et on le verse sur 400 ml d'éther. On recueille le colorant par filtration, on le lave et on le fait recristalliser deux fois dans l'éthanol. On obtient ainsi, avec un rendement de 6%, un colorant purifié fondant à 220-230°C.

10 Exemple 12.-

Cet exemple illustre l'utilisation des colorants méthiniques suivant l'invention à la sensibilisation des émulsions photographiques aux halogénures d'argent.

On prépare une émulsion au bromiodure d'argent dont la teneur molaire en iodure est égale à 77/10 000; cette émulsion est du type de celle décrite par Trivelli et Smith dans Phot.Journal 79, page 330 (1959). On dissout les colorants dans les solvants appropriés, puis on les ajoute à différents échantillons d'émulsions, à raison des titres indiqués ci-dessous. On applique ensuite les émulsions sur les échantillons de support de film en acétate de cellulose à raison de 45 mg d'argent par dm² de surface couchée. On expose une partie de chaque échantillon ainsi préparé dans un sensitomètre Eastman 1 B, puis on les traite pendant trois minutes dans un révélateur qui présente la composition suivante

25

Révélateur

	sulfate de N-méthylpara-aminophénol	2,0 g
	sulfite de sodium anhydre	90,0 g
	hydroquinone	8,0 g
	carbonate de sodium monohydraté	52,5 g
30	bromure de potassium	5,00 g
	eau q.s.p.	1 litre

On fixe ensuite les échantillons, puis on les lave et on les sèche. Les résultats des mesures sensitométriques sont rassemblés au tableau 12 ci-dessous.

35

TABLEAU 12Résultats expérimentaux concernant la sensibilité spectrale

Colorant de 5 l'exemple N°.	Teneur en colorant en g par atome gramme d'argent	Domaine de sensibilisation en nm	Maximum de sensibilité en nm
4	0,04	jusqu'à 570	530
4A	0,08	" 570	530
4B	0,07	" 570	525
10 4C	0,08	" 578	530
4D	0,08	" 560	525
4F	0,08	" 560	525
5	0,10	" 640	575
15 5A	0,07	" 630	575
5B	0,09	" 640	580
5C	0,08	" 630	580
5D	0,10	" 650	580
5E	0,07	" 660	575
20 5F	0,04	" 640	580
5G	0,08	" 650	575
7	0,17	550 - 720	670
7A	0,18	550 - 720	675
25 7B	0,20	580 - 710	675
8	0,09	jusqu'à 710	620
8A	0,07	" 700	620
8B	0,05	" 710	620
30 8C	0,07	" 650	600
8D	0,04	" 670	625
8E	0,10	" 680	630
8A-1	0,08	" 670	585
35 8B-1	0,04	" 660	585
8C-1	0,05	" 660	590
8D-1	0,04	" 660	585
8A-2	0,03	" 710	650
8B-2	0,04	" 720	650
40 8C-2	0,09	" 720	650

TABLEAU 12 (suite)

Colorant de l'exemple	Teneur en colorant en g par atome gramme d'argent	Domaine de sensibilisation en nm	Maximum de sensibilité en nm
5	N°		
9	0,09	jusqu'à 700	630
9A	0,07	" 690	630
9D	0,07	" 690	630
10	10	" 710	600
	11	" 700	600

Dans tous les cas on utilise une émulsion au gélatino-bromiodure d'argent.

15 Dans certaines applications, il est nécessaire de pouvoir faire de la photographie en couleurs en utilisant des domaines de longueurs d'onde qui correspondent à des maxima d'absorption allant de 595 nm à 615 nm. Les colorants des exemples 8 C, 10 et 11 présentent précisément un maximum d'absorption situé 20 dans cet intervalle de longueur d'onde.

Suivant l'invention, on incorpore les colorants sensibilisateurs, avantageusement dans l'émulsion lavée, en fin de fabrication et, bien entendu, de façon à ce que ce colorant soit uniformément distribué au sein de l'émulsion. Les techniques pour 25 incorporer les colorants aux émulsions sont relativement simples et bien connues en photographie, dans le domaine de la fabrication des émulsions. Par exemple, il est possible d'ajouter le colorant à partir de solutions dans des solvants appropriés que l'on choisit parmi ceux n'exerçant aucune influence défavorable sur les pro- 30 priétés sensitométriques du produit photographique qu'on prépare ensuite avec cette émulsion. Parmi les solvants ainsi utilisables, on peut citer le méthanol, l'isopropanol, la pyridine, etc; on peut utiliser un seul de ces solvants ou un mélange de plusieurs des solvants ci-dessus, qui dans la plupart des cas, permettent 35 d'obtenir des résultats satisfaisants.

Les émulsions aux halogénures d'argent qu'on peut sensibiliser avec les colorants suivant l'invention, sont préparées à l'aide de colloïdes hydrophiles du type de ceux utilisés avantageusement et de façon classique en photographie pour la disper- 40 sion des halogénures d'argent; parmi les colloïdes ainsi utilisables,

on peut citer la gélatine, l'albumine, la gomme arabique, l'acide alginique, l'agar-agar en outre, on peut utiliser des résines synthétiques de caractère hydrophile telles que l'alcool polyvinylique, la polyvinylpyrrolidone, les éthers de cellulose, l'acétate de cellulose, partiellement hydrolysé, etc.

On peut utiliser les colorants dans l'émulsion à raison de concentrations très différentes, suivant les cas, une émulsion à l'état fluide peut par exemple contenir de 5 à 100 mg de colorant par litre. La concentration en colorant dépend dans chaque cas, précisément, de la nature de la substance photosensible présente dans l'émulsion et des résultats ou des effets qu'on désire obtenir. La concentration la plus appropriée, techniquement et économiquement, est déterminée dans chaque cas suivant des observations et des tests bien connus dans la technique de fabrication des émulsions.

Pour préparer une émulsion aux gélatino-halogénures d'argent avec l'un des colorants suivant l'invention, on peut utiliser le procédé suivant. Dans un solvant approprié, on dissout une certaine quantité de colorant, puis on ajoute un volume donné de la solution ainsi préparée à environ 1 litre d'émulsion de gélatine aux halogénures d'argent. Pour la plupart des colorants, on ajoute de 10 à 20 mg de colorant par litre d'émulsion, ce qui est suffisant pour produire l'effet de sensibilisation maximal (ou l'effet de désensibilisation maximal) dans le cas des émulsions classiques aux halogénures d'argent, c'est-à-dire des émulsions au bromure d'argent, au chlorure d'argent, au bromiodure d'argent, au chlorobromure d'argent, au chlorobromiodure d'argent, etc. Avec les émulsions à grains fins, c'est-à-dire avec la plupart des émulsions utilisées de façon classique, il peut être nécessaire d'incorporer des quantités de colorant légèrement plus importantes pour être sûr d'obtenir l'effet maximal, soit sensibilisateur, soit désensibilisateur. Les considérations ci-dessus concernent essentiellement les émulsions et les produits aux halogénures d'argent comprenant de la gélatine mais bien entendu, on peut appliquer les mêmes considérations à n'importe quel type d'émulsion dans laquelle la gélatine en tout ou en partie, a été remplacée par un autre colloïde hydrophile, du type de ceux mentionnés par exemple ci-dessus. En outre, ainsi qu'on l'a déjà indiqué, une émulsion suivant l'invention peut contenir un ou plusieurs colorants.

La présente invention ne doit pas être limitée par les diverses techniques décrites ci-dessus pour l'incorporation des colorants à l'émulsion. On peut utiliser d'autres techniques classiques pour incorporer ces colorants à une émulsion aux halogénures d'argent. Par exemple, on peut plonger un produit photographique dans une solution contenant le colorant sensibilisateur. Toutefois, à une telle technique d'immersion, on préfère assez souvent d'autres techniques.

Les émulsions photographiques aux halogénures d'argent dont il est question dans la présente invention peuvent en outre contenir différents adjuvants, notamment des sensibilisateurs chimiques, par exemple des sensibilisateurs dérivés du soufre (par exemple l'allylthiocarbamide, la thiourée, l'isothiocyanate d'allyle, la cystine, etc.), divers composés de l'or, (par exemple le chloroaurate de potassium, le trichlorure aurique, etc.), (voir brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.540.085, 2.597.856 et 2.597.915, divers composés du palladium, comme le chlorure de palladium (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.540.086, le chloropalladate de potassium (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.598.079, etc.), ou des mélanges de tels sensibilisateurs; des agents antivoile, comme le chloroplatinate d'ammonium (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.566.245), le chloroplatinite d'ammonium (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.566.263), le benzotriazole, le nitrobenzimidazole, le 5-nitroindazole, la benzdine, les mercaptans, etc. (voir l'ouvrage de Mees intitulé: "The Theory of the Photographic Process", Macmillan Pub., 1942, page 460), ou leurs mélanges; des agents de durcissement comme le formaldéhyde (brevet des Etats-Unis d'Amérique, n° 1.763.533), l'alun de chrome (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 1.763.533), le glyoxal (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 1.870.354), la dibromacroléine (brevet anglais n° 406.750), etc., des formateurs de couleur tels que ceux décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.423.730 et 2.640.776, etc.; ou des mélanges de tels additifs. Enfin, une émulsion suivant l'invention peut contenir des agents pour disperser les formateurs de couleur, tels que ceux décrits aux brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.322.027 et 2.304.940.

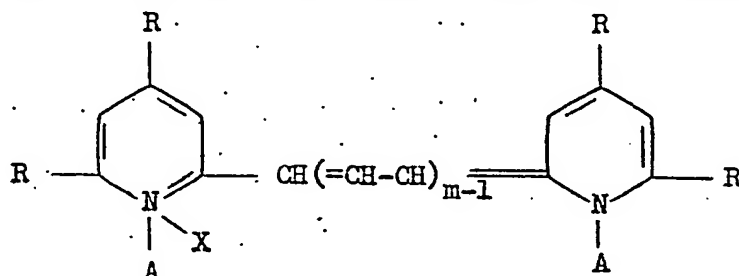
REVENDECATIONS

1.- Emulsion photosensible aux halogénures d'argent, en substance ou appliquée en couche sur un support, caractérisée en ce qu'elle contient un colorant méthinique dérivé de 2,4-5 diaryl-picoliniums substitués.

2.- Emulsion conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que le colorant méthinique présente la formule suivante:

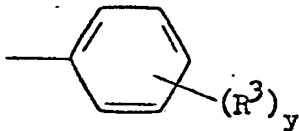
I.

10



15 où n est égal à 1 ou à 2, R est choisi dans la classe constituée par les radicaux phényle, alcoyl-phényle, alcoxyprényle, halogénophényle et nitrophényle, X représente un union A est choisi dans la classe constituée par les radicaux dialcoyl-amino, dialcoylaminoalcoyle et les radicaux de formule:

20

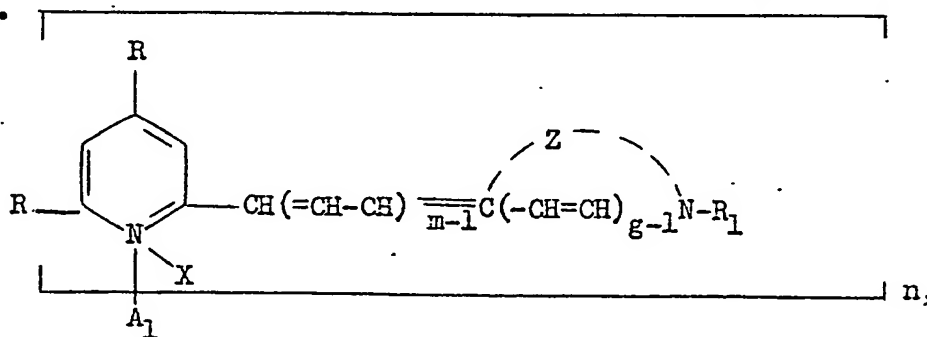


25 dans lequel y est égal à 1 ou 2 et R³ est choisi dans la classe constituée par l'atome d'hydrogène, les radicaux alcoyle et alcoxy, les atomes d'halogène et les radicaux dialcoyl amino, nitro, phénylazo, alcoylthio, 2-méthyl-5-benzothiazolyle, 2-méthyl-6-benzothiazolyle, 2-méthyl-5-benzoxazolyle, 2-méthyl-6-benzoxazolyle, 30 2-méthyl-5-benzimidazolyle et 2-méthyl-6-benzimidazolyle.

3.- Emulsion conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que le colorant méthinique présente la formule suivante:

II.

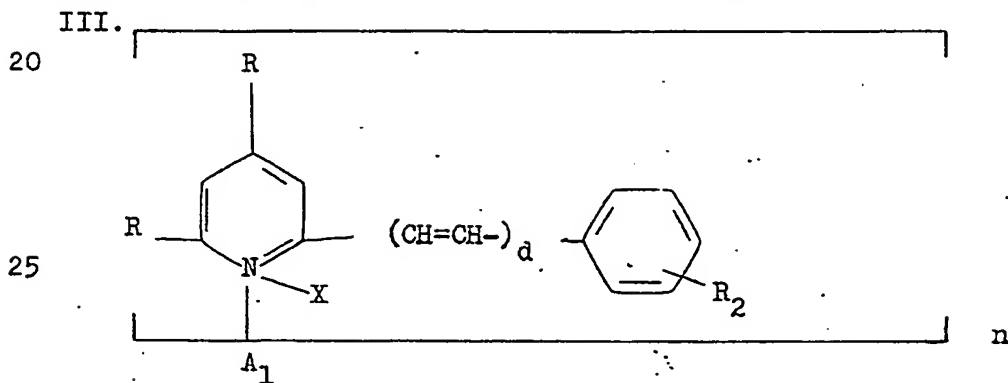
35



40

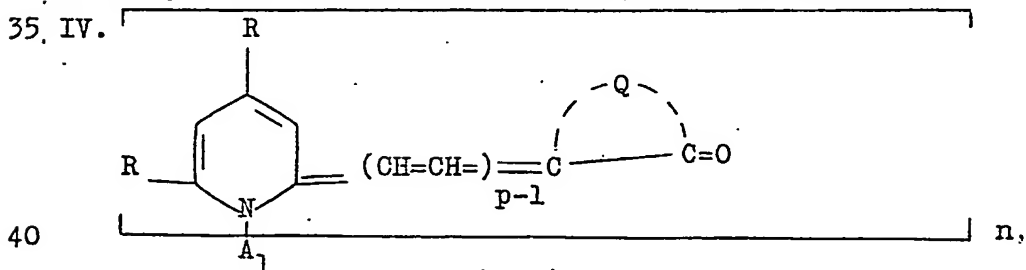
où R, X et m ont la signification indiquée ci-dessus à la revendication 2, g est égal à 1 ou à 2, A¹ est choisi dans la classe constituée par les radicaux indiqués ci-dessus pour A à la revendication 2, si n est égal à 1 et dans la classe constituée par les radicaux dialcoylène si n est égal à 2, Z représente les atomes non métalliques pour compléter un radical hétérocyclique choisi dans la classe des dérivés du thiazole, du benzothiazole, du naphthothiazole, du thionaphténo-7'-6'-4,5-thiazole, de l'oxazole, du benzoxazole, du naphtoxazole, du sélénazole, du benzo-sélénazole, du naphtosélénazole, de la thiazoline, de la 2-pyridine, de la quinoléine, de l'isoquinoléine, de la 3,3-dialcoyl-indolénine, de l'imidazole, du benzimidazole et du naphtoimidazole R¹ est choisi dans la classe constituée par les groupes alcoyle, sulfoalcoyle, hydroxyalcoyle, alcoxyalcoyle, carboxy-alcoyle, allyle, alcoxycarbonylalcoyle, aralcoyle, aryle et alcanoyloxyalcoyle.

4.- Emulsion conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que le colorant méthinique présente la formule:



où R, X et A¹ ont la signification indiquée ci-dessus à la revendication 2, d représente un nombre entier égal à 1 ou 2 et R² est choisi dans la classe constituée par le radical nitro et les radicaux dialcoylamino.

5.- Emulsion conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que le colorant méthinique présente la formule:



où R et A¹ présente la signification indiquée ci-dessus à la revendication 2, p est un nombre entier compris entre 1 et 4 et Q représente les atomes non métalliques nécessaires pour compléter un radical hétérocyclique choisi dans la classe constituée 5 par les radicaux dérivés de la 2-pyrazolin-5-one, de l'isoxazolone, de l'oxindole, de la 2,4,6-tricétohexahydropyrimidine, de la rhodanine, de la 2(3H)-imidazo[1,2-a]pyridone, de la 5,7-dioxo-6,7-dihydro-5-thiazolo[3,2-a]pyrimidine, de la 2-thio-2,4-oxazolidinedione, de la thianaphténone, de la 2-thio-2,5-thiazolidinedione, de la 2,4-thiazolidinedione, de la thiazolidinone, 10 de la 2-thiazolin-4-one, de la 2-imino-4-oxazolidinone, de la 2,4-imidazolidinedione, de la 2-thio-2,4-imidazolidinedione et de la 2-imidazolin-5-one.

6.- Emulsion conforme à la revendication 1, caractérisée 15 en ce que le colorant méthynique est choisi dans le groupe constitué par l'iodure de 3'-éthyl-1,4,6-triphényl-2-pyridothiacarbocyanine, l'iodure de 2-(4-diméthylaminostyryl)-1,4,6-tri-(4-méthoxyphényl)pyridinium, l'iodure de 2-(3-nitrostyryl)-1,4,6-triphénylpyridinium, l'iodure de 1,1',4,4',6,6'-hexaphényl-2,2'- 20 pyridocarbocyanine, l'iodure de 3'-éthyl-1,4,6-tri-(4-méthoxyphényl)-2-pyridothiacarbocyanine, l'iodure de 1,1-éthylène-bis-3'-éthyl-4,6-diphényl-2-pyridothiacarbocyanine, l'iodure de 1-(4-diéthylaminophényl)-3'-éthyl-4,6-diphényl-4',5'-benzo-2-pyridocarbocyanine, la 3-éthyl-5- { [1,4,6-tri-(4-méthoxyphényl)- 25 2(1H)-pyridylidène]-éthylidène } rhodanine et le 1,1-hexaméthylène-bis-iodure de [2-(4-diméthylaminostyryl)-4,6-diphénylpyridinium].